Lane Medical Library

I. Eine neue Synthese für Terpene und Campher
II. Über ein Kondensationsprodukt aus Glucosoxim und Glucose

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Wolfgang Lübbert

aus Halle (Saale)

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig

1929

Referenten: Professor Dr. Diels
Professor Dr. Feist

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Februar 1929

Zum Druck genehmigt: Kiel, den 2. Februar 1929

z. Zt. Dekan:
Professor Dr. G. Tischler

Meiner Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153718_0114

I. Eine neue Synthese für Terpene und Campher.

Theoretischer Teil.

A. Synthese des „Norcamphers".

Die Arbeiten über die Konstitution des Camphers gipfeln in der Synthese der Camphersäure von Komppa[1]). Da die Camphersäure als Abbauprodukt des Camphers bereits lange bekannt war und andererseits Haller[2]) sowie Bredt und Rosenberg[3]) die Rückbildung des Camphers aus der Camphersäure durchgeführt hatten, so bedeutete die Synthese der Camphersäure von Komppa eine Totalsynthese des Camphers.

In neuerer Zeit[4]) gelang es dann gleichfalls Komppa, den Grundtypus der Campherarten, den methylfreien „Nor"-Campher zu synthetisieren. Die von Komppa zum Aufbau des Pentoceansystems eingeschlagenen Methoden sind ganz allgemein dadurch charakterisiert, daß er von aliphatischen Substanzen ausgehend, erst den einen fünfgliederigen Ring aufbaut und dann durch eine Reihe weiterer Operationen den peripheren Sechsring schließt.

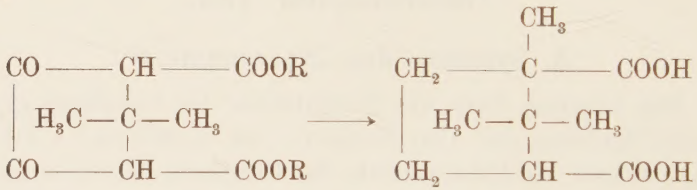
Am Beispiel des Camphers näher ausgeführt ist das Prinzip der Synthese des Pentoceansystems nach Komppa durch folgende Übergänge gegeben: Der erste Fünfring wird durch eine

---

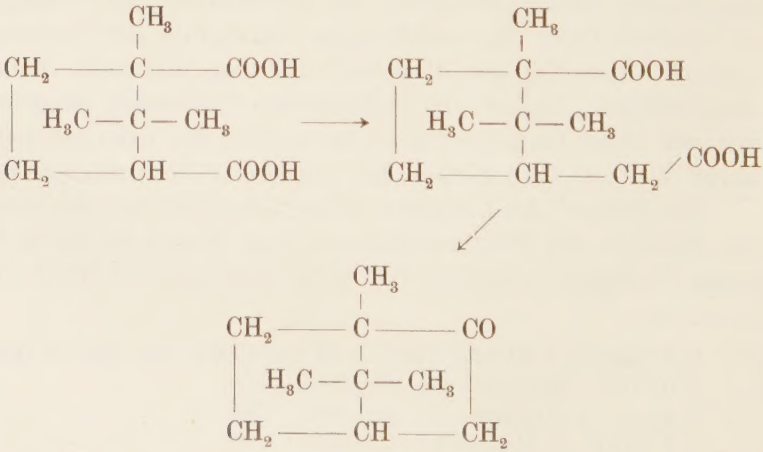
[1]) Komppa, B. **34**, 2472 (1901); B. **36**, 4332 (1909); Ann. **270**, 209 (1909).
[2]) Haller, Bull. soc. chim. (3) **15**, 324 (1886).
[3]) Bredt u. Rosenberg, Ann. **289**, 5 (1896).
[4]) Komppa u. Hintikka, C. 1918, II, 369.

Dieckmann-Kondensation aus Oxalester und β,β-Dimethylglutarsäureester aufgebaut.

Daran schließt sich, in eine Reihe von Einzeloperationen — Reduktion, Verseifung und Methylierung — aufgelöst der Übergang:

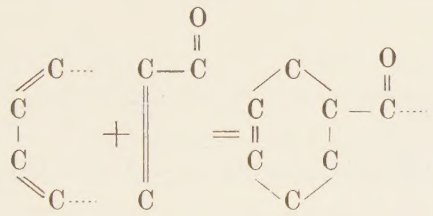


Nun folgt das zweite wichtige Moment der Synthese, der periphere Ringschluß, bewirkt durch die Überführung der Camphersäure in die entsprechende Homosäure und darauffolgende Kalksalzdestillation.

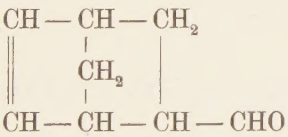


Da diese Synthese außerordentlich weit ausholt und erst über zahlreiche Zwischenphasen hinweg zum Ziele führt, schien es von besonderem Interesse, aus einem vollkommen anderen Zusammenhang heraus und auf einer ganz neuen Basis eine Synthese des Pentoceansystems zu versuchen.

Vor einiger Zeit ist von O. Diels und K. Alder[5]) gezeigt worden, daß Verbindungen mit einem System konjugierter Doppelbindungen befähigt sind, andere Verbindungen, die eine aufgelockerte Doppelbindung vom Typus $-C=C-C=O$ enthalten, in 1,4-Stellung nach folgendem Schema anzulagern:



Bei der Vereinigung von Cyclopentadien und Acrolein muß danach unter der Annahme von 1,4-Addition, die bisher nur am Beispiel des Butadiens bewiesen worden ist, dem Additionsprodukt die Struktur (I)

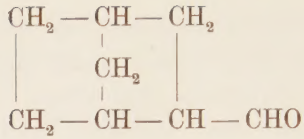


(I)

eines Endomethylen-2,5-Δ^3-tetrahydro-benzaldehydes zugeschrieben werden, d. h. es muß nach Aufhebung der doppelten Bindung durch katalytische Reduktion unter Bildung des

---

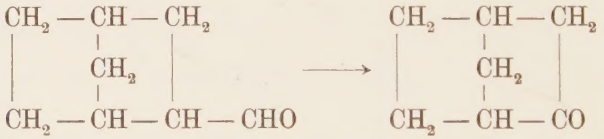
[5]) Diels u. Alder, Ann. **460**, 98 (1928).



(II)

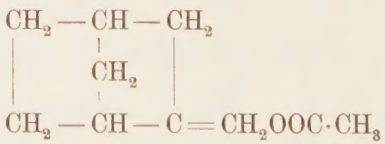
Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehydes (II) bereits das Ringgefüge des Pentoceansystems aufweisen. Man kann ihn als „Nor-Camphenilanaldehyd“ auffassen.

Die Richtigkeit des eben skizzierten Reaktionsverlaufes und damit die Konstitution des Aldehydes (II) als Endomethylen-hexahydro-benzaldehyd läßt sich nun durch die Abspaltung der Aldehydgruppe und Bildung des entsprechenden Ringketons, des „Nor-Camphers“ (III) von Komppa[6]) beweisen.



(III)

Die Abspaltung der Aldehydgruppe gelingt am besten nach einem bereits von F. W. Semmler[7]) angegebenen und an einigen Beispielen durchgeführten Verfahren. Beim Kochen des Aldehydes (II) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht dieser in das Acetat seiner Enolform (II a)



(II a)

über. Durch Ozonisation gelingt es dann, die Seitenkette abzusprengen und ein Produkt zu erhalten, das nach Schmelzpunkt und Eigenschaften völlig identisch ist mit dem Nor-Campher von Komppa. Auch der Schmelzpunkt

[6]) loc. cit.

[7]) Semmler, B. 42, 962 (1909).

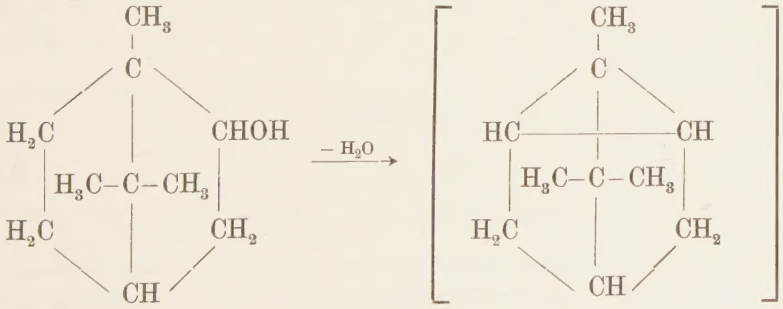
und die Löslichkeit des Semicarbazons beheben jeden Zweifel an der Identität der beiden Stoffe.

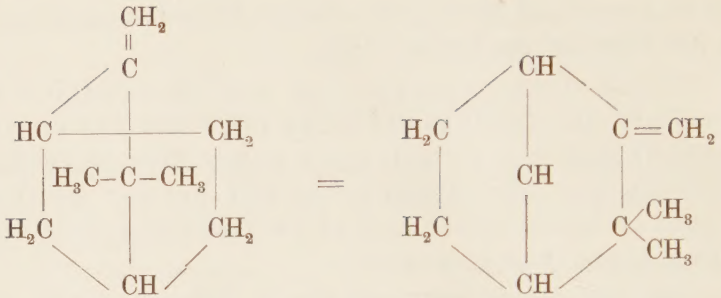
Durch diese Synthese ist die 1,4-Addition für den Fall des Cyclopentadiens einwandfrei sichergestellt und gleichzeitig ein neues Prinzip zur Darstellung des „Nor-Camphers" und bei der Wahl geeigneter Ausgangsmaterialien von höheren Homologen desselben gegeben.

Zum Beispiel müßten nach diesem Verfahren die bis jetzt noch unbekannten Kohlenwasserstoffe, 1,1-Dimethyl- und 1,1, 2-Trimethylcyclopentadien den Aufbau des Apo- bzw. Japancamphers ermöglichen.

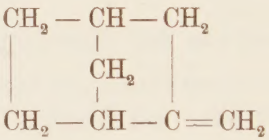
B. Synthese des Nor-Camphens.

Das Studium der Konstitution des Camphers und seiner Abbauprodukte ist durch eine merkwürdige Umlagerung, die zuerst von Wagner beschrieben worden ist, und die der Pinakolinumlagerung nahesteht, außerordentlich erschwert worden. Der durch Reduktion des Japancamphers erhaltene Alkohol Borneol geht unter Wasserabspaltung leicht in den ungesättigten Kohlenwasserstoff „Camphen" über. Aber dieser Prozeß ist, wie folgendes Schema zeigt, mit einer eigentümlichen Verlagerung des Ringgefüges verbunden.



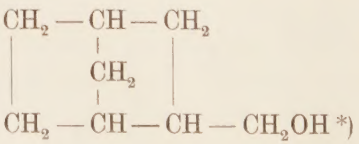


Da der Camphentypus bei den Untersuchungen und Spekulationen in der Terpenreihe eine hervorragende Bedeutung besitzt, so schien es von Interesse, den einfachsten Vertreter dieser Reihe, das „Nor-Camphen“



nach den oben dargestellten Prinzipien aufzubauen und zu studieren. Dieser Kohlenwasserstoff ist weder als Naturprodukt bisher aufgefunden, noch als Abbauprodukt beobachtet worden. Ebensowenig ist er bis jetzt der Synthese zugänglich geworden.

Als Ausgangsmaterial diente auch in diesem Falle der Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd (I), der zunächst der katalytischen Reduktion nach Skita mit Platinkolloid in Eisessig unterworfen wurde. Dabei geht er in das Acetat des Endomethylen-2,5-hexahydrobenzylalkohols (IV) über.

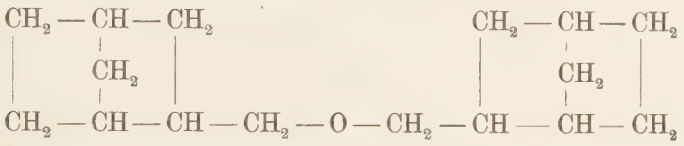


(IV)

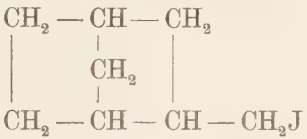
*) Da nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen eine Veresterung des entstandenen Alkohols unwahrscheinlich ist, liegt die Vermutung nahe,

Durch Verseifen mit alkoholischem Kali wird der Alkohol selbst erhalten. Dieser sollte dann weiter unter Wasserabspaltung in „Nor-Camphen“ übergeführt werden.

Einige zunächst mit Kaliumbisulfat und Ameisensäure ausgeführte Versuche zeigten jedoch, daß diese Methoden für eine intramolekulare Wasserabspaltung wenig geeignet sind, da anscheinend die Ätherbildung bei weitem überwiegt:



Auch das aus dem Alkohol mit conc. Jodwasserstoffsäure entstehende Endomethylen-2,5-hexahydro-benzyljodid



(IVa)

ergab beim Behandeln mit alkoholischem Kali nach den Angaben von Butlerow[8]), Favorsky und Borgmann[9]) nicht das gesuchte Nor-Camphen.

Beim Versuch, aus dem Jodid (IVa) mit benzolischer Trimethylaminlösung unter den von Willstätter[10]) angegebenen

daß in erster Phase aus dem Aldehyd das ungesättigte Enolacetat (IIa) entsteht, das dann der Reduktion anheimfällt. Eine experimentelle Stütze für diese Auffassung des Reduktionsverlaufes ließ sich auf folgende Weise erbringen:

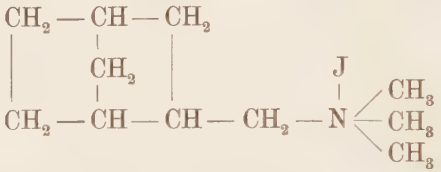
Der Aldehyd nahm mit Palladiumkolloid nach Paal auch unter verschärften Bedingungen — 2 Atmosphären Überdruck unter Erwärmung auf 50—60° — keinen Wasserstoff auf, während das Enolacetat schon in der Kälte und bei normalem Druck quantitativ in kurzer Zeit die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff unter Bildung des Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylacetates absorbiert (siehe prakt. Teil!).

[8]) Butlerow, B. **3**, 422 (1870).

[9]) Favorsky u. Borgmann, B. **40**, 4865 (1907).

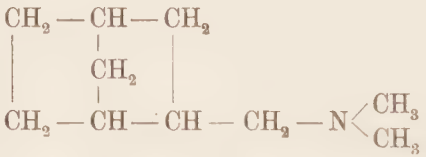
[10]) Willstätter, B. **45**, 1464 (1912).

Bedingungen durch Abspaltung von Jodwasserstoff zum Nor-Camphen zu gelangen, wurde zwar in geringer Menge ein Kohlenwasserstoff erhalten. Indessen erlaubten die geringen Ausbeuten bei seiner Gewinnung keine einwandfreie Reinigung. Das Hauptprodukt dieser Umsetzung bildete das durch Addition von Trimethylamin an das Jodid (IVa) erhaltene Ammoniumjodid (IVb)



(IVb)

Die Hoffnung, durch trockene Destillation der aus diesem Jodid (IVb) durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd entstehenden Ammoniumbase zum Nor-Camphen zu gelangen, erfüllte sich nicht. Unter Abspaltung von Methylalkohol bildet sich dabei vielmehr zur Hauptsache Endomethylen-2,5-hexahydro-benzyl-dimethyl-amin (V),



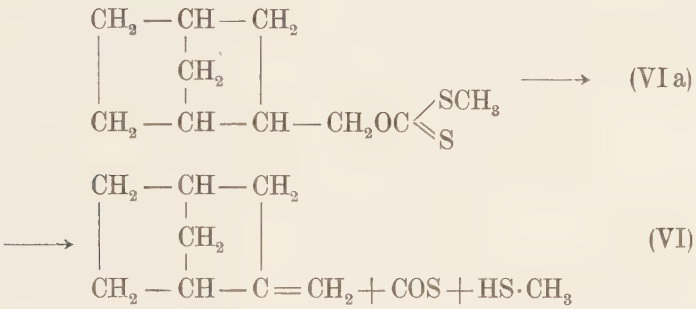
(V)

dessen Zusammensetzung durch die Analyse seines ausgezeichnet kristallisierenden Pikrates sichergestellt wurde.

Nachdem so die oft bewährten Methoden zur Wasserabspaltung beim Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohol nicht zum Ziele geführt hatten, gelang es schließlich, die Synthese des Nor-Camphens mit Hilfe der eleganten, besonders für die hydroaromatische Reihe empfohlenen Methode von Tschugaeff[11]) durchzuführen. Das beim Behandeln des Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohols mit Natrium entstehende Alkoholat liefert

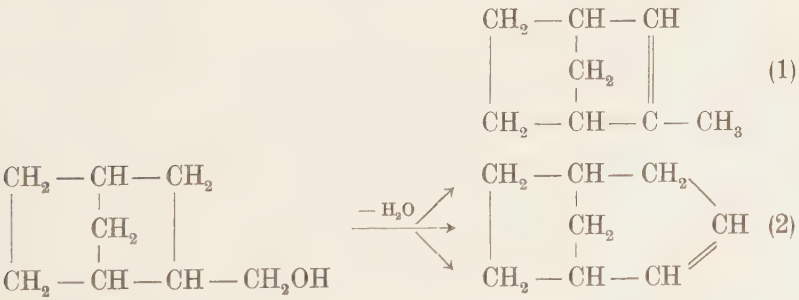
[11]) Tschugaeff, B. **32**, 3332 (1899).

bei der Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff und darauffolgender Behandlung mit Jodmethyl den Xanthogenester (VIa), der bei der trockenen Destillation unter Bildung von Methylmercaptan, Kohlenoxysulfid und Nor-Camphen zerfällt.

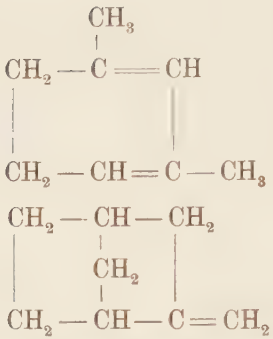


Die Xanthogenester-Methode verdankt ihre erfolgreiche Anwendung in der hydroaromatischen Reihe besonders dem Umstande, daß die Gefahr von Umlagerungen, die gerade das Studium dieser Körper außerordentlich erschweren, so gut wie ausgeschlossen ist.

An und für sich muß man bei der Wasserabspaltung aus dem Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohol nach sonstigen Erfahrungen[12]) mit folgenden Möglichkeiten rechnen:



[12]) Favorsky u. Borgmann, B. **40**, 4863 (1907); Demjanow, C. 1903 I, 828, C. 1904 I, 1214; B. **40**, 4393 (1907); Wallach, A. **353**, 318 (1907).



(3)

(4)

Die Analyse des aus dem Xanthogenester erhaltenen Kohlenwasserstoffes, sowie seines ausgezeichnet kristallisierenden Nitrosochlorides ergab einwandfrei die Zusammensetzung C_8H_{12}. Die Konstitution des Kohlenwasserstoffes wird durch das Ergebnis der optischen Untersuchung sichergestellt.

Während Substanzen von der Struktur (1) und (2) mit einer Doppelbindung eine normale Molekularrefraktion aufweisen müssen, würde (3) wegen der Anwesenheit von zwei Doppelbindungen in Konjugation eine beträchtliche Exaltation und Dispersion ergeben. Für Substanz (4) endlich berechnet sich nach den von Wallach für die semicyclische Doppelbindung zuerst beobachteten und formulierten Gesetzmäßigkeiten eine Exaltation von ca. 0,6 Einheiten über den Normalwert neben schwach angedeuteter Dispersion. Das Ergebnis der refraktometrischen Untersuchung ist in folgender Tabelle mit den für die einzelnen Typen berechneten Werten verglichen und entscheidet einwandfrei zugunsten von Struktur (4).

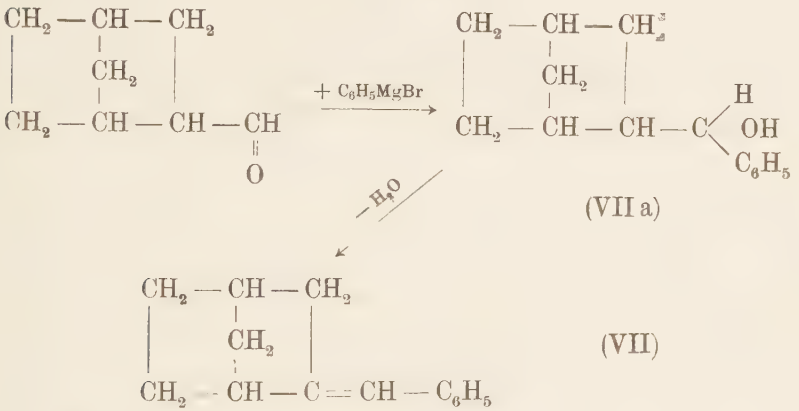
Berechnet für	Formel (1) und (2)		Formel (3)		Formel (4)*)	
	MR α	MR $\alpha - \beta$	MR α	MR $\beta - \alpha$	MR α	MR $\beta - \alpha$
	34,10	0,61	36,51	1,058	34,70	0,61

*) Bei dem in dieser Kolonne angegebenen Wert für MR α sind die im Durchschnitt nach Wallach für semicyclische Doppelbindungen zu er-

	MR α	MR $\beta - \alpha$
Gefunden	34,64	0,64

Danach liegt „Nor-Camphen“ vor.

Ein Phenylderivat des Nor-Camphens, das Endomethylen-2,5-cyclohexyliden-methan (VII) wurde erhalten durch Wasserabspaltung aus dem Phenyl-endomethylen-2,5-cyclohexylcarbinol (VII a), das sich bei der Umsetzung des Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehydes mit Phenylmagnesiumbromid nach Grignard bildet.



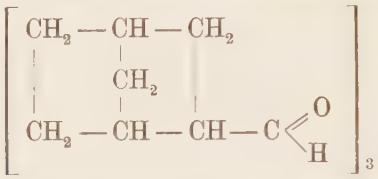
Die Konstitution des Kohlenwasserstoffes (VII) folgt aus dem Ozonabbau. Dabei ließen sich in reichlicher Menge Benzaldehyd neben Benzoesäure nachweisen.

---

wartenden 0,6 Einheiten eingerechnet. Der Wert für MR $\beta - \alpha$ für die Dispersion berücksichtigt die semicyclische Doppelbindung nicht, da Wallach hierfür keine Durchschnittswerte angibt, sondern nur von einer „schwach angedeuteten“ Dispersionserhöhung spricht, die für unseren Fall ebenfalls vorliegt.

Praktischer Teil.

I. Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd.



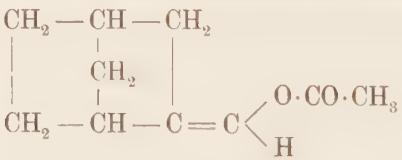
Zur vollständigen Charakteristik des Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehydes [13]) ist zu bemerken, daß der Aldehyd beim Stehen im Eisschrank nach mehreren Tagen in ein Trimeres übergeht. Dieses bildet weiße Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril nach kurzem Sintern bei 178/79° schmelzen.

4,631 mg Subst.: 13,180 mg CO_2; 4,01 mg H_2O
0,2915 g „ 20 g Benzol; $\Delta = 0{,}203$
$(C_8H_{12}O)_3$

Ber.: C 77,42%; H 9,68%; MolGew. 372
Gef.: C 77,62%; H 9,69%; MolGew. 366.

Das Semicarbazon des monomeren Aldehydes zeigt anfänglich den angegebenen Schmelzpunkt von 142°. Nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol ist der Schmelzpunkt konstant bei 160,5°*).

II. Enol-Nor-Camphenilan-aldehyd-acetat.



[13]) Diels und Alder, Ann. **460**, 98 (1928).

*) Da auch aus reinstem Material zuerst stets das niedrig schmelzende Semicarbazon erhalten wird, dürfte hier wahrscheinlich ein Fall von Dimorphie vorliegen, wie sie zuerst von Tiemann bei Semicarbazonen häufiger beobachtet worden ist. B. **31**, 822.

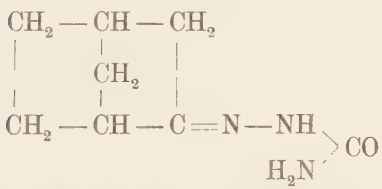
5 g Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd werden mit 7,5 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat ca. 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Alsdann wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Ätherextrakt bis zur neutralen Reaktion mit sodahaltigem Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt dann ein Öl, das unter 16 mm Druck nach geringem Vorlauf fast vollständig bei 109 bis 111° übergeht.

4,937 mg Subst.: 13,090 mg CO_2; 3,74 mg H_2O
4,800 „ „ 12,700 „ CO_2; 3,65 „ H_2O
0,4517 g „ 16,25 g Benzol; $\Delta = 0{,}859$

$C_{10}H_{14}O_2$

Ber.: C 72,29%; H 8,43%; MolGew. 166
Gef.: C 72,34%; H 8,48%; MolGew. 165
C 72,20%; H 8,51%.

III. Semicarbazon des Nor-Camphers.



3 g des oben beschriebenen Acetates werden in 3 g Benzol gelöst, mit 1 g Wasser versetzt und durch einen lebhaften Ozonstrom während 2—3 Stunden zersetzt. Das klare Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen. Der Äther hinterläßt beim Abdampfen ein Öl, das durch kurze Erwärmung zersetzt wird und bei der Destillation unter 15 mm Druck zum größeren Teil bei 75—80° übergeht. Aus der alkoholischen Lösung dieses Produktes kann leicht das Semicarbazon des Nor-Camphers gewonnen werden.

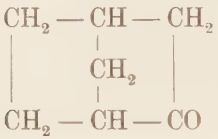
Dieses zeigt aus Alkohol umkristallisiert den Fp. 196—197°. Die Ausbeute beträgt ca. 1 g.

4,619 mg Subst.: 9,765 mg CO_2; 3,31 mg H_2O
4,940 „ „ 10,420 „ CO_2; 3,46 „ H_2O
2,752 „ „ 0,602 ccm N } 23° 755 mm
1,842 „ „ 0,405 ccm N }

$C_8H_{13}ON_3$

Ber.: C 57,48%; H 7,8 %; N 25,15%
Gef.: C 57,68%; H 8,03%; N 25,05%
C 57,70%; H 7,84%; N 25,18%.

IV. Nor-Campher.



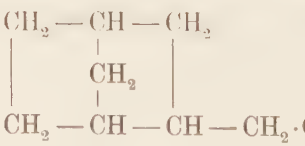
Zur Zersetzung des Semicarbazons wird dieses mit der gleichen Menge Oxalsäure vermischt und im Wasserdampfstrom der Nor-Campher abdestilliert. Letzterer setzt sich im Kühler fest ab, wird jedoch allmählich unter Wasser ölig. Aus der wässerigen Lösung wird das Öl unter Salzzusatz ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers bleibt der Nor-Campher in glänzenden, weißen Kristallen zurück. Zur Reinigung kann er leicht sublimiert werden und zeigt den Fp. 91—92°.

4,908 mg Subst.: 13,635 mg CO_2; 3,98 mg H_2O
4,694 „ „ 13,010 „ CO_2; 3,78 „ H_2O

$C_7H_{10}O$

Ber.: C 76,36%; H 9,09%
Gef.: C 75,81 und 75,65%; H 9,08 und 9,02%.

V. Essigsäureester des Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohols.



1. Aus Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd nach Skita.

15 g Endomethylen-2,5-hexahydro-benzaldehyd gelöst in 35 ccm Eisessig, versetzt mit 5 ccm 10prozentiger Platinchlorwasserstoffsäure und 11 ccm Impflösung nach Skita werden in einer Wasserstoffatmosphäre (p = 3 Atm.) bei ca. 70° kräftig geschüttelt. Die Reduktion verläuft sehr rasch, und in ca. 1 Stunde ist die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt wird nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, die Säure mit Bicarbonat neutralisiert und das gut ausgeflockte Platin abfiltriert. Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt nach dem Abdampfen den Ester als schwach fluoreszierendes Öl, das unter 13 mm Druck bei 103—104° siedet. — Der Ester bildet ein wasserklares Öl von angenehmem, an Amylacetat erinnerndem Geruch, doch hinterläßt er einen dumpfen Nachgeruch.

Zur Analyse wurde er zwecks Veresterung von event. enthaltenen Alkoholbestandteilen durch zweistündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid vorbereitet.

4,507 mg Subst.: 11,870 mg CO_2; 3,84 mg H_2O

$C_{10}H_{16}O_2$

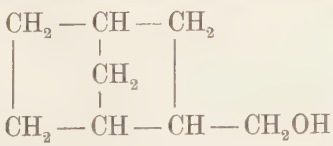
Ber.: C 71,43%; H 9,52%

Gef.: C 71,82%; H 9,53%.

2. Aus enol-Nor-Camphenilan-aldehyd-acetat nach Paal.

10 g enol-Nor-Camphenilan-aldehyd-acetat (II) in Alkohol gelöst, mit 0,2 g Palladiumkolloid versetzt und unter Normaldruck bei Zimmertemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt, bilden unter Aufnahme der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff in kürzester Zeit das Acetat des Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohols.

VI. Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohol.

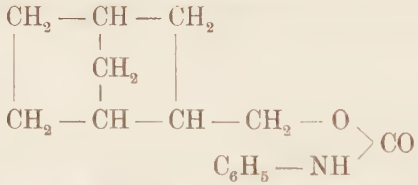


Eine Lösung von 28 g des im vorigen Abschnitt beschriebenen Esters in 25 ccm 40prozentiger methylalkoholischer Kalilauge und 10 ccm Wasser wird ca. 3 Stunden im schwachen Sieden erhalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Verseifungsprodukt in Äther aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers destilliert der ungefärbte, schwerflüssige Rückstand im Vakuum unter 10 mm Druck bei 101—102° fast vollständig über.

Der Alkohol hat einen charakteristischen Geruch nach Amylalkohol und Pfefferminz.

4,641 mg Subst.: 13,050 mg CO_2; 4,66 mg H_2O
4,463 „ „ 12,520 „ CO_2; 4,44 „ H_2O
$C_8H_{14}O$
Ber.: C 76,19%; H 11,11%
Gef.: C 76,69%; H 11,24%
C 76,51%; H 11,13%.

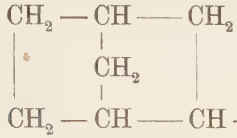
VIa. Phenylurethan des Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohols.



Beim Erhitzen des in der Überschrift genannten Alkohols mit Phenylisocyanat tritt glatte Umsetzung ein und das Reaktionsprodukt erstarrt in der Kälte zu einer weißen, kristallinen Masse, die das Phenylurethan des Alkohols darstellt. Der Schmelzpunkt liegt nach zweimaligem Umkristallisieren aus mittelsiedendem Ligroin bei 118/19°.

5,201 mg Subst.: 13,980 mg CO_2; 3,48 mg H_2O
1,910 „ „ 0,098 ccm N, 22° 759 mm
4,233 „ „ 0,218 „ N, 21,5° 769 mm
$C_{15}H_{19}O_2N$
Ber.: C 73,47%; H 7,75%; N 5,71%
Gef.: C 73,31%; H 7,49%; N 5,93 und 6,05%.

VII. Endomethylen-2,5-hexahydro-benzyl-jodid.



12 g Endomethylen-2,5-hexahydro-benzylalkohol werden mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure (1,96) unter kräftigem Turbinieren 3 Stunden lang auf 110—120° erhitzt. Das Produkt wird nach reichlichem Wasserzusatz ausgeäthert und die ätherische Lösung nach dem Waschen mit Natriumbicarbonat und Natriumthiosulfat über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt das Reaktionsprodukt als leicht flüssiges Öl, das im Vakuum unter 14 mm Druck bei 107—109° übergeht. Die Ausbeute an reinem Jodid beträgt 18,5 g.

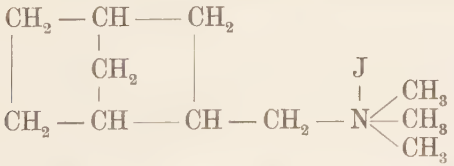
Das Jodid stellt eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von etwas dumpfem Geruche dar.

0,1289 g Subst.: 0,1288 g AgJ

$C_8H_{13}J$

Ber.: J 53,79%
Gef.: J 54,03%.

VIII. Endomethylen-2,5-hexahydrobenzyl-ammoniumjodid.



8 g obigen Jodides werden im Einschmelzrohr mit 25—30 ccm einer 30%igen benzolischen Trimethylaminlösung ca. 20 Stunden auf 100—110° erhitzt.

Dabei scheidet sich das Ammoniumjodid als dicker, weißer Niederschlag ab, der nach dem Erkalten sofort abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Zur Zersetzung des gleichzeitig gebildeten

Trimethylaminhydrojodides wird das Produkt mit ca. 30%iger Kalilauge 24 Stunden sich selbst überlassen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 30—40%.

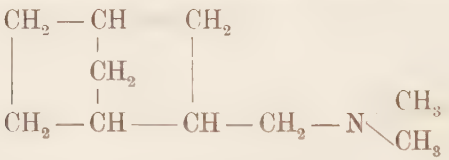
Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, scheidet sich das Jodid der Ammoniumbase in glänzenden, dicken Nadeln ab und zeigt einen Fp. von 266,5°.

4,820 mg Subst.: 7,945 mg CO_2; 3,26 mg H_2O
0,007 „ Rest.
5,322 „ „ 8,745 „ CO_2; 3,50 „ H_2O
0,015 „ Rest.
4,421 „ „ 0,177 ccm N, 17° 749 mm
3,223 „ „ 1,378 mg J

$C_{11}H_{22}NJ$

Ber.: C 44,76%; H 7,46%; N 4,74%; J 43,03%
Gef.: C 44,95%; H 7,57%; N 4,64%; J 42,76%
C 44,82%; H 7,36%.

IX. Endomethylen-2,5-hexahydro-benzyl-dimethylamin.



Das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Ammoniumsalz wird durch 2—3stündige Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd (ca. 2—3fache der berechneten Menge) in wässeriger Suspension in die Ammoniumbase übergeführt. Das abgeschiedene Jodsilber wird mit dem überschüssigen Silberoxyd abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Die trockene Destillation des Rückstandes liefert als leicht flüssiges Öl das Endomethylen-2,5-hexahydro-benzyldimethylamin, das nach wiederholter Destillation bei 182° siedet.

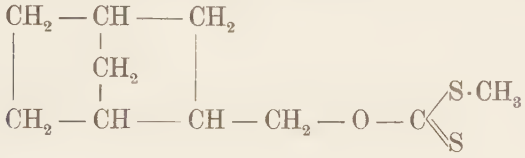
Mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung gibt die Base ein schön kristallisierendes Pikrat, das nach 2–3maligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 172° schmilzt.

5,061 mg Subst.: 9,320 mg CO_2; 2,75 mg H_2O
4,820 „ „ 8,870 „ CO_2; 2,60 „ H_2O
2,940 „ „ 0,364 ccm N } 20° 760 mm
2,482 „ „ 0,309 „ N }

$C_{16}H_{22}N_4O_7$

Ber.: C 50,26%; H 5,76%; N 14,66%
Gef.: C 50,22%; H 6,08%; N 14,42%
C 50,20%; H 6,04%; N 14,51%.

X. Xanthogensäureester des Endomethylen-2,5-hexahydrobenzylalkohols.



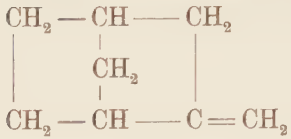
3,5—4 g Natrium werden mit 20 g Endomethylen-2,5-hexahydrobenzylalkohol (VI) in ca. 20 g trockenem Toluol zusammengegeben und vorsichtig 20 Stunden lang im Sieden erhalten.

Zu dem festen hellgelben Alkoholat wird nach Entfernen von überschüssigem Natrium und Hinzufügen von 50 bis 60 ccm absolutem Äther in kleinen Portionen etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelkohlenstoff gegeben.

Die entstandene Lösung des Natriumsalzes der Xanthogensäure wird mit der berechneten Menge Methyljodid in der Kälte versetzt und nach Beendigung der Reaktion noch einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Wasserzusatz hebt man die obere Schicht ab und verdampft Äther und Toluol (letzteres im Vakuum).

Das zurückbleibende braune Öl kristallisiert nicht. Im Vakuum unter 15 mm Druck geht der Xanthogensäureester ohne Zersetzung fast konstant bei 182° über und bildet ein verhältnismäßig leicht flüssiges, hellgelbes Öl.

XI. Nor-Camphen.



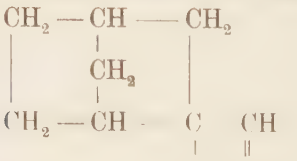
Wird der im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Xanthogensäureester unter normalem Druck erhitzt, so zersetzt er sich bei 200—220°. Es destilliert dabei ein hellgelb gefärbtes, sehr übelriechendes, leichtflüssiges Öl ab. Dieses wird in Äther aufgenommen und des öfteren mit Wasser und Soda gewaschen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdampfen des Äthers hinterbleibt der noch stark verunreinigte Kohlenwasserstoff. Durch häufiges Destillieren über Natrium erhält man ihn schließlich vollkommen rein.

Das Nor-Camphen ist außerordentlich leicht flüchtig, stark lichtbrechend und siedet bei 123°.

3,940 mg Subst.: 12,730 mg CO_2; 4,16 mg H_2O
4,551 „ „ 14,720 „ CO_2; 4,76 „ H_2O
C_8H_{12}
Ber.: C 88,07%; H 11,92%
Gef.: C 88,16%; H 11,82%
C 88,16%; H 11,71%.
$d_4^{13} = 0{,}8789$.

	MR α	MR β	MR $\beta - \alpha$
Gefunden	34,64	35,28	0,64
Berechnet	34,10	34,71	0,61
EMR	0,54	0,57	0,03

XI a. Nitrosochlorid des Nor-Camphens.



1 ccm Nor-Camphen in $1^3/_4$ ccm Amylnitrit gelöst wird in der Kälte mit 1 ccm rauchender Salzsäure tropfenweise versetzt. Innerhalb von 10 Minuten erstarrt fast die ganze Masse. Sie wird sofort abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert.

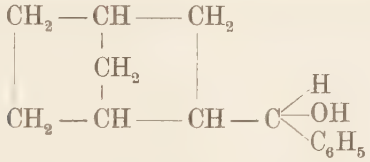
Glänzende, weiße Kristalle vom Fp. 125°.

5,211 mg Subst.: 10,550 mg CO_2; 3,33 mg H_2O;
0,010 mg Rest
3,279 „ „ 0,665 „ Cl
2,738 „ „ 0,189 ccm N, 20° 754 mm

$C_8H_{12}NOCl$

Ber.: C 55,33%; H 6,92%; N 8,07%
Gef.: C 55,31%; H 7,17%; N 7,98%
Ber.: Cl 20,44%
Gef.: Cl 20,28%.

XII. Phenyl-endomethylen-2,5-cyclohexyl-carbinol.



Zu einer stark gekühlten ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid (4,6 g Mg; 30 g C_6H_5Br; 140 ccm abs. Äther) werden unter gutem Rühren 20 g Endomethylen-2,5-hexahydrobenzaldehyd in Äther tropfenweise hinzugefügt. Zur völligen Umsetzung wird die Lösung 24 Stunden in der Kälte sich selbst überlassen. Die Zersetzung des gebildeten Additionsproduktes erfolgt durch 35%ige Eisschwefelsäure, indem zur gut turbinierten Säure langsam die Lösung hinzugegeben wird. Die Ätherlösung hinterläßt beim Verdampfen das Reaktionsprodukt als Öl, das im Vakuum destilliert wird. Dabei geht das Carbinol nach einem beträchtlichen Vorlauf (bis ca. 160° bei 20 mm Druck aufgefangen) konstant bei 162—165° (p = 20 mm) über. Ausbeute 15 g.

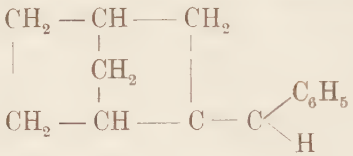
Der absolut reine Alkohol wird in ca. 24 Stunden vollkommen kristallin und zeigt aus Petroläther umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 56°.

5,089 mg Subst.: 15,570 mg CO_2; 4,33 mg H_2O
4,972 „ „ 15,190 „ CO_2; 4,14 „ H_2O

$C_{14}H_{18}O$

Ber.: C 83,16%; H 8,91%
Gef.: C 83,46 und 83,30%: H 9,52 und 9,32%.

XIII. Phenyl-endomethylen-2,5-cyclohexyliden-methan.



12 g des im vorangehenden Abschnitte beschriebenen, noch nicht kristallinen Alkohols werden mit der $1^1/_2$fachen Menge Kaliumbisulfat im vorgewärmten Bade auf 190° erhitzt, wobei die Wasserabspaltung sofort einsetzt. Nach einer $^1/_2$ Stunde wird mit Wasser aufgenommen und sorgfältig ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit sodahaltigem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und hinterläßt beim Verdampfen des Äthers ein Öl, das unter 15 mm Druck fast vollständig bei 145—147° übergeht.

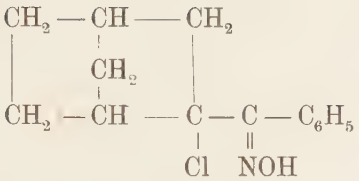
Der Kohlenwasserstoff ist ziemlich leichtflüssig und stark lichtbrechend. Zur Analyse wurde er zweimal über Natrium destilliert.

4,634 mg Subst.: 15,495 mg CO_2; 3,62 mg H_2O
4,671 „ „ 15,630 „ CO_2; 3,65 „ H_2O
0,2649 „ „ 14,94 g Benzol $\Delta = 0{,}501°$

$C_{14}H_{16}$

Ber.: C 91,30%; H 8,7%; MolGew. 184
Gef.: C 91,19%; H 8,74%; MolGew. 180,5
C 91,26%; H 8,74%.

Das Nitrosochlorid des Phenyl-endomethylen-2,5-cyclohexyliden-methans



wird nach obiger, für das Nitrosochlorid des Nor-Camphens angegebenen, Vorschrift dargestellt. Es kristallisiert nicht so rasch und gut wie letzteres und läßt sich nur schwer aus Ligroin und Essigester umkristallisieren. Fp. 120,5°.

2,952 mg Subst.: 0,158 ccm N; 22° 750 mm
3,269 „ „ 0,457 mg Cl

$C_{14}H_{16}NOCl$

Ber.: N 5,61%; Cl 14,21%
Gef.: N 5,57%; Cl 13,98%.

II. Über ein Kondensationsprodukt aus Glucosoxim und Glucose.

Theoretischer Teil.

Von Kondensationsprodukten der Glucose ist bereits öfter in der Literatur berichtet worden. So erhielt Gautier[1]) durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Glucose ein Produkt von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, während Schützenberger und Naudin durch Essigsäureanhydrid die sogenannte Octacetylsaccharose[2]) dargestellt haben, die allerdings erst später von Franchimont[3]) im reinen Zustande erhalten worden ist.

Über eine Kondensation von 2 Mol Glucosoxim zu dem Acetylderivat einer dimolekularen Glucoseverbindung berichtet Behrend[4]) in einer Abhandlung aus dem Jahre 1907. Nach seinen Angaben wird bei der Acetylierung des Glucosoxims mit Pyridin und Essigsäureanhydrid ziemlich glatt das Dekaacetat eines unter Wasserabspaltung gebildeten Kondensationsproduktes erhalten.

Da das Behrendsche Produkt ölig ist und eine einwandfreie Reinigung nicht zuläßt, so verdient ein von mir bei der Oximierung der Glucose in guter Ausbeute erhaltenes, dank seiner Kristallisationsfähigkeit leicht zu charakterisierendes, bimolekulares

---

[1]) Gautier, Bull. soc. chim. [2] **22**, 145 (1874).

[2]) Schützenberger u. Naudin, Bull. soc. chim. [2] **12**, 204 (1869).

[3]) Franchimont, B. **12**, 1940 (1879).

[4]) Behrend, Ann. **353**, 117 (1907).

Kondensationsprodukt besonderes Interesse. Die unter den von Wohl[5]) angegebenen Bedingungen durchgeführte Oximierung der Glucose führte nämlich überraschenderweise in einigen Fällen — unter noch nicht näher zu präzisierenden Bedingungen — nicht zu dem zu erwartenden normalen Glucosoxim, sondern zu einem Produkt, das zu der von Behrend gewonnenen Verbindung in nahem Zusammenhang steht.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung sprechen für ein Produkt, das aus 1 Mol Glucosoxim und 1 Mol Glucose unter Austritt von Wasser entstanden ist.

Versuche, dieses Kondensationsprodukt mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink bzw. Natriumacetat zu acetylieren, gelangen nicht. Dagegen führt die Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin glatt zu einem ausgezeichnet kristallisierenden, rein weißem Acetylderivat der Glucosoxim-Glucoseverbindung, dem nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung eines Dekaacetates zukommt. Es ist in Übereinstimmung mit dem Behrendschen Produkt und im Gegensatz zu dem Pentaacetylglucosoxim rechtsdrehend.

Der Versuch, ein Osazon der dimolekularen Verbindung zu erhalten, mißlang, da hierbei schon langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen das Kondensationsprodukt gespalten wurde. Mit fast theoretischer Ausbeute konnte nur das Osazon der Glucose gefaßt werden.

Das gesamte Verhalten des Kondensationsproduktes legt die Vermutung nahe, daß das N-Atom in diesem Produkt nicht mehr oximartig gebunden ist, sondern die beiden Monosaccharidkomponenten als Brücke verbindet.

Um diese Annahme zu erhärten, wurde die Synthese eines gleichen oder ähnlichen Produktes aus 1 Mol Glucosoxim und 1 Mol Glucose angestrebt; allerdings ohne Erfolg. Bei den dahinführenden Versuchen wurden lediglich sirupöse Substanzen erhalten, aus denen Glucosoxim wiedergewonnen werden konnte.

---

[5]) Wohl. B. 26, 730 (1893).

Auch die Gewinnung analoger Kondensationsprodukte mit anderen Zuckern, wie z. B. aus Glocosoxim und Mannose, Glucosoxim und Lävulose oder Mannosoxim und Mannose ist nicht gelungen.

Praktischer Teil.

Kondensationsprodukt aus Glucosoxim und Glucose.

$C_{12}H_{23}O_{11}N$.

Eine heiße Lösung von 77 g salzsaurem Hydroxylamin in 25 ccm Wasser wird mit einer lauwarmen Lösung von 25 g Natrium in 300 ccm absolutem Alkohol versetzt. Nach dem Erkalten wird das gebildete Natriumchlorid abgesaugt und mit 300 ccm absolutem Alkohol ausgewaschen. In die vereinigten, bis fast zum Sieden erhitzten. Filtrate wird 180 g pulverisierte Glucose in kleinen Portionen eingetragen und nach jedem Zusatz einige Zeit kräftig umgeschüttelt. Die etwas trübe Lösung scheidet nach mehrtägigem Stehen bei 35—40° C in reichlicher Menge einen zähen Sirup ab. Wird dieser in Methylalkohol gelöst, so kristallisiert das Kondensationsprodukt in glänzenden, weißen Nadeln aus. Fp. 183°.

0,0993 g Subst.: 0,1453 g CO_2; 0,0559 g H_2O
0,0907 „ „ 0,1334 „ CO_2; 0,0527 „ H_2O
0,1720 „ „ 6 ccm N, 17,5° 764,5 mm
0,2043 „ „ 7 „ N, 18,4° 760,5 „
0,5557 „ „ 11,49 g Wasser, $\Delta = 0{,}075°$
0,5134 „ „ 11,67 „ „ $\Delta = 0{,}065°$

$C_{12}H_{23}O_{11}N$

Ber.:	C 40,34 %	H 6,44 %	N 3,92 %	MolGew. 357
Gef.:	C 39,91 %	H 6,3 %	N 4,05 %	„ 335
	C 40,12 %	H 6,5 %	N 3,96 %	„ 352.

Im 1-dcm-Rohr zeigt eine 10 %ige wässerige Lösung eine Drehung von $\alpha = +2{,}06°$

$$[\alpha]_D^{18} = +20{,}6°.$$

Dekaacetat.

$C_{32}H_{43}O_{21}N$.

2 g der feingepulverten Substanz vom Fp. 183° werden in 12 g reinem Pyridin und 8 g Essigsäureanhydrid langsam unter möglichst gelinder Erwärmung gelöst. Zur Vollendung der Umsetzung wird das klare Produkt einige Tage sich selbst überlassen. Beim Eintragen in Eiswasser kristallisiert das Acetat sofort aus. Man gewinnt durch Umkristallisation aus Wasser und Alkohol glänzende weiße Kristalle vom Fp. 190°.

5,174 mg Subst.: 9,305 mg CO_2; 2,58 mg H_2O
4,642 „ „ 8,300 „ CO_2; 2,26 „ H_2O
2,569 „ „ 0,052 ccm N, 20° 748 mm
3,599 „ „ 0,071 „ N, 20° 748 „
0,5624 g „ 16,1 g Benzol $\Delta = 0{,}239°$

$C_{32}H_{43}O_{21}N$

Ber.: C 49,42 % H 5,53 % N 1,80 % MolGew. 777
Gef.: C 49,05 % H 5,58 % N 2,31 % „ 751
C 48,76 % H 5,45 % N 2,26 %.

Zur Bestimmung der Drehung wurde eine 2,94 %ige Pyridinlösung benutzt, die im 2-dcm-Rohr um einen Winkel von +0,24° drehte.

$$[\alpha]_D^{17} = +4{,}09.$$

Bildung von Glucosazon aus dem Kondensationsprodukt.

2 g der Glucosoxim-Glucoseverbindung werden in 25 ccm 50%iger Essigsäure gelöst, mit 4 g Phenylhydrazin in 3 ccm 50%iger Essigsäure versetzt und schnell bis fast zur Siedetemperatur erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Glucosazon vom Fp. 204° in großer Menge ab.

0,0882 g Subst.: 11,7 ccm N, 21° 762 mm
0,1154 „ „ 15,6 „ N, 19° 751 „

$C_{18}H_{22}O_4N_4$

Ber.: N 15,6 %
Gef.: N 15,2 und 15,4 %.

Versuche in nicht so stark saurer Lösung oder ohne Erwärmung des Reaktionsgemisches führen zu demselben Ergebnis.

Die experimentellen Untersuchungen vorliegender Arbeit wurden im Chemischen Institut der Universität Kiel in der Zeit vom April 1927 bis November 1928 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Diels, der mir die Anregung zu dieser Untersuchung gab und mich im Verlauf derselben stets in liebenswürdigster Weise unterstützte, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Ebenfalls möchte ich Herrn Dr. Alder für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse herzlichst danken.

Lebenslauf.

Am 16. August 1903 wurde ich, Wolfgang Eduard Rudolf Lübbert, evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehörigkeit, in Halle (Saale) als Sohn des Prof. Dr. Jürgen Lübbert geboren. Bis 1904 lebte ich in Halle, später in Eisleben (Prov. Sachsen) und Altona (Elbe). Nach dreijährigem Besuch der Vorschule des Reform-Realgymnasiums besuchte ich von 1913 bis Herbst 1914 das Gymnasium in Altona, von 1914 bis zur Reifeprüfung 1922 das Gymnasium in Kiel.

1922 begann ich mit dem Studium der Chemie in Kiel, ging zum Sommer-Semester 1923 nach Freiburg i. Br. und kehrte zum Winter-Semester 1923/24 nach Kiel zurück, wo ich bis zur Beendigung meines Studiums blieb. Den 1. Teil des chemischen Verbandsexamens bestand ich im Sommer-Semester 1925, den 2. Teil im Winter-Semester 1926/27.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Diels, Mumm, Feist, Preuner, Rosenmund, Dieterici, Geiger, Tischler, Henneberg, Spangenberg, Hasse, Wieland, Schwarz, Himstedt, Oltmanns, Walb.